

*molasses*

CLIPPEDIMAGE= JP357025673A

PAT-NO: JP357025673A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57025673 A

TITLE: MANUFACTURE OF GAS DIFFUSING ELECTRODE

PUBN-DATE: February 10, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IWAKI, TSUTOMU

ISHITOBII, MAMORU

ISHIKAWA, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP55100401

APPL-DATE: July 21, 1980

INT-CL (IPC): H01M004/88

US-CL-CURRENT: 429/223

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent any separation of carbon from a gas diffusing electrode, and increase the life of the electrode by impregnating a nickel sintered body for the electrode with a substance which can be carbonized by heating, before the impregnated nickel sintered body is carbonized so as to make carbon to be produced.

CONSTITUTION: A net made of nickel wire is placed in the center of carbonyl nickel powder, before this is sintered in an atmosphere of hydrogen, thus a nickel sintered body being prepared. The nickel sintered body, next, is

~~impregnated~~ with a substance such as saccharose, blackstrap molasses, a tar or a synthetic resin that can be carbonized by heating, before thus impregnated nickel sintered body is dried and heated (the former substance turns to be carbon), thus a carbon layer being formed. The former heating preferably is carried out in an inert gas atmosphere containing at least one of oxygen and steam.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-25673

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/88

識別記号

庁内整理番号  
7268-5H

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ガス拡散電極の製造法

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭55-100401

⑯ 発 明 者 石川孝志

⑰ 出 願 昭55(1980) 7月21日

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 岩城勉

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑳ 発 明 者 石飛守

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

1 ページ

明 細 書

1、発明の名称

ガス拡散電極の製造法

2、特許請求の範囲

- (1) ニッケル焼結体に、加熱により炭化する物質を含浸し、ついで加熱して前記焼結体内に炭素を生成させることを特徴とするガス拡散電極の製造法。
- (2) 加熱により炭化する物質が、蔗糖、蔗糖密、タール類または合成樹脂である特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。
- (3) 加熱により炭化する物質とともに賦活剤を含浸することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。
- (4) 前記加熱時の雰囲気<sup>空</sup>が、酸素および水蒸気の少なくとも一方を含む不活性ガス雰囲気である特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。
- (5) 前記ニッケル焼結体が、炭素を含む焼結体である特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。

2 ページ

3、発明の詳細な説明

本発明は、各種燃料電池の水素極や酸素極（空気極）、あるいは食塩電解など電解用の陰極（水素発生極）に代わる空気極などとして用いられるガス拡散電極の製造法に関する。

この種のガス拡散電極は各種のものが提案されているが、常温やその付近で作動するものでは、大別すると炭素極と金属極とがある。金属極としては、アルカリ電解液を用いる系ではニッケルを主体とした多孔体が用いられる。このニッケル極としては、ニッケル焼結体を導電層とし、これの一方の面に触媒および防水剤を含む炭素を結着剤とともに塗着して得られる電極がある。この場合は原理的には炭素極といえよう。つぎに、ニッケル焼結体に触媒および防水剤を加えた純粋のニッケル極がある。また、ニッケルの多孔体、とくに焼結体のなかに炭素粉末を混在させ、これに触媒と防水剤を加えたニッケルと炭素の混合極とも言える電極がある。

このニッケルと炭素の混合極は、酸素極（空気

極)としても、また、水素極としても特性、とくに寿命特性の点ですぐれ、比較的高放電を続けても長寿命である特徴を有する。その理由は、ニッケル骨格を持っているので導電性はよく、また、炭素を含んでいるので、これ自身が酸素極の場合には触媒となるとともに、水素極の場合も含めて触媒のよい担体になることである。また、多孔度が大きいので、電極内をガスや反応生成物、さらに電解液も移動し易く、これがガスからみるといゆる窒息現象を、また電解液も含めて濃度分極のいずれをも抑制できることがあげられる。

この電極は、ニッケル粉末、とくにカーボニルニッケル粉末と炭素、たとえば活性炭、アセチレンブラックなどの混合物を芯材とともに焼結して炭素粉末を内部に混在させたニッケル焼結体を得、これに触媒と防水剤を公知の方法で加えて得られる。

ところが、このようにして得られたガス拡散電極にも改良すべき点がある。すなわち、炭素はもと焼結体内に存在しているのみであるから、

ように加熱により形成される炭素が骨格に付着した状態であるのを利用して、ニッケル単独の焼結体の代わりに、ニッケルと炭素の混合物を焼結した焼結体に、前記のようにして炭素層を生成させると、この炭素層によってニッケルとあらかじめ加えた炭素とをうまく結合させて脱落が抑制でき、長寿命が可能になる。

なお、この炭化の過程においての雰囲気としては、ニッケルの極端な酸化が抑制できればとくに限定はされないが、たとえば窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気中に酸素や水蒸気あるいはその両者を少量加えた雰囲気を用いると、炭化が都合よく進むとともに形成した炭素が活性化できる利点も加わる。また、このような活性化の手段として、炭素形成時に賦活作用を持つ塩化アンモン、塩化亜鉛、塩化マンガンなどの塩化物や同じくリン酸塩など公知の賦活剤を少量加えておくことも好ましい。

加熱により炭化する物質としては、原理的には炭素を含む液体あるいは固体状物質であればよい

焼結体から脱落し易く、この傾向は、ガスを強制的に供給するような高電流密度放電の条件や高温で放電する場合などに顕著である。炭素が脱落すると触媒としての作用や支持体としてのすぐれた特性が減少するので、ガス拡散電極としての放電特性は劣化してしまう。

したがって高放電を必要とするポータブル機器用や経済性をきびしく要求される燃料電池や最近注目されてきた食塩電解など電解用の電極としてはさらに長寿命が要望されるのである。

本発明は、このようなガス拡散電極の長寿命化をはかることを主な目的とするもので、前記のように炭素が焼結体から脱落することを抑制するために、ニッケル焼結体内に加熱により炭化する物質を含浸させ、ついで加熱して焼結体内に炭素を生成させることを特徴とする。

本発明の方法によって焼結体内に生成される炭素は、あらかじめ粉末で混入した場合に比べてニッケルの骨格内に付着した状態で存在しているので、はるかに脱落し難い状態になる。また、この

が、そのなかでも蔗糖、蔗糖蜜などの糖類やタール類、あるいはポリエチレンやポリプロピレンなどの合成樹脂などがよく、これらを溶媒に溶解して含浸させることが最も好ましい。また、加熱温度としてはとくに限定はないが、500~1000℃程度である。また、形成する炭素量としては、焼結体に対して5~15%程度である。したがってあらかじめ炭素を加えた焼結体を用いる場合は、後の炭素形成は少なくする方がよい。またはじめに用いるニッケルの多孔体の多孔度は、比較的大きいたとえば75~85%の範囲がよく、厚さは0.6~1.6mmの間にあることが好ましい。

以下、本発明の実施例を説明する。

カーボニルニッケル粉末のほぼ中心部に、線径0.2mmのニッケル線からなる16メッシュのネットを配し、水素雰囲気中において900℃で20分間焼結して多孔度82%、厚さ1mmのニッケル焼結体を得る。これに20重量%の蔗糖と2重量%の塩化アンモンを含む水溶液を含浸して80℃で乾燥する。これを6%の酸素を含む窒素中において

て700℃で30分間加熱する。このようにして炭素層を形成した焼結体を得る。

つぎに、塩化パラジウムの塩酸水溶液をアセトンで希釈した液中に前記の焼結体を常温で浸せきして3mg/cm<sup>2</sup>のパラジウムを触媒として加える。さらに水洗、乾燥後に防水剤としてフッ素樹脂の水性ディスパーション（樹脂分<sup>3</sup>重量%）を含浸し、乾燥後アセトンとメタノールでディスパーションに含まれる界面活性剤を取り除く。乾燥後にガス拡散面とする側面に撥水層として4,フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末を付着させる。こうして得たガス拡散電極をAとする。

また、カーボニルニッケル82重量部、活性炭7重量部、アセチレンブラック1重量部を十分混合し、これに0.8重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を加えてペースト状とし、これをAと同じニッケルネットの両面に塗着し、スリットを通して厚さを1mmとする。これをAと同様に焼結して炭素粉末を含む焼結体を得る。ついでこ

れにポリエチレンの水性ディスパーション（樹脂分5重量%）を含浸し、乾燥後約10%の水蒸気を含む窒素雰囲気中において850℃で40分間加熱する。この操作によりあらかじめ加えた炭素粉末は炭素層の形成により焼結体に付着した。これにAと同様にパラジウムを3mg/cm<sup>2</sup>加え、フッ素樹脂ディスパーションにより防水処理をし、最後にガス拡散面とする側に4,フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体樹脂粉末を付着させた。この電極をBとする。

これら本発明の電極A、Bの比較例として、Aと同じニッケル焼結体を用いて炭素層を形成させずに触媒と防水剤を加えた電極をC、同じくBと同じ組成の炭素を含むニッケル焼結体と同様に触媒と防水剤を加えた電極をD、また、Dよりも炭素を増してニッケル89重量部、活性炭10重量部、アセチレンブラック1重量部の混合物から得た炭素を含むニッケル焼結体を用い、以下同様に触媒と防水剤を加えた電極をEとする。

これら各電極を食塩電解用の水素発生極の代わ

りに用いることを想定して、電解液として23重量%のか性ソーダ水溶液、放電電流密度220mA/cm<sup>2</sup>、電解時電解液温度85℃の条件で、対極としてニッケル焼結体を用いて放電した。この場合、電極A～Eには炭酸ガスを除いた空気を計算量の10倍量ポンプで供給して放電した。このときの各電極の電位変化を図面に示す。なお、電位は照合極として酸化水銀電極を用いて測定した。その結果、電位、寿命とも最もすぐれていたのはBであり、Aもほぼ同様の電位と寿命を示すことがわかる。比較例の電極ではE、D、Cの順に劣り、最もすぐれているEでもとくに寿命の点でA、Bよりも劣っていることがわかる。これは、電極Eでは前記のような苛酷な条件のもとでの放電では、炭素の脱落が劣化のかなりの原因を占めていて、A、Bではこれが抑制されていることによるものである。なお、電極A、Bの比較でBがすぐれているのは、炭素がより均一に分散していることによるものと考えられる。

実施例では、電解を想定しての空気極としての

特性で比較したが、燃料電池の空気極（酸素極）は原理的には実施例と類似の条件で作動するので、実施例と全く同じ傾向を示す。また、水素極としての特性も同じ傾向を示すことがわかった。

以上のように、本発明によれば、長寿命のガス拡散電極を得ることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

図面は各種ガス拡散電極の空気極としての放電特性の比較を示す。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

